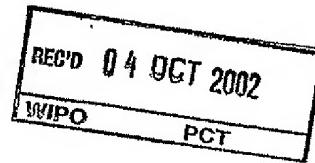


PCT/JP02/08070
Rec'd [REDACTED] PTC 09 FEB 2004
本 国 特 許 厅 07.08.02
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2001年 8月 9日



出 願 番 号
Application Number: 特願2001-242808

[ST.10/C]: [JP 2001-242808]

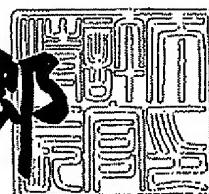
出 願 人
Applicant(s): 河化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2002年 9月 17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3071725

【書類名】 特許願
【整理番号】 B01056
【提出日】 平成13年 8月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 51/00
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成株式会社内
【氏名】 南方 尚
【特許出願人】
【識別番号】 000000033
【氏名又は名称】 旭化成株式会社
【代表者】 山本 一元
【代理人】
【識別番号】 100066980
【弁理士】
【氏名又は名称】 森 哲也
【選任した代理人】
【識別番号】 100075579
【弁理士】
【氏名又は名称】 内藤 嘉昭
【選任した代理人】
【識別番号】 100103850
【弁理士】
【氏名又は名称】 崔 秀▲てつ▼
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001638
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

特2001-242808

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902179

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機半導体溶液、有機半導体薄膜、及び有機半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセン化合物と、該ポリアセン化合物を溶解可能なポリアセン化合物可溶性溶媒で少なくとも一部が構成された溶媒と、を含有し、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒が、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ラクトン化合物、及びカーボネート化合物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする有機半導体溶液。

【請求項2】 前記芳香族ハロゲン化炭化水素がジハロゲン化芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体溶液。

【請求項3】 前記ポリアセン化合物の含有量が全体の0.01～8質量%であり、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒の含有量が全体の10～99.99質量%であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機半導体溶液。

【請求項4】 前記ポリアセン化合物と電荷移動錯体を形成可能な電子供与性分子又は電子受容性分子を、全体の10質量%以下含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機半導体溶液。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の有機半導体溶液から前記溶媒を気化させてなる有機半導体薄膜。

【請求項6】 請求項4に記載の有機半導体溶液から前記溶媒を気化させてなる有機半導体薄膜であって、前記電子供与性分子又は前記電子受容性分子の少なくとも一部が除去されていることを特徴とする有機半導体薄膜。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載の有機半導体溶液から前記溶媒を気化させるに際して、温度勾配、電場、及び磁場のうち少なくとも1つを印加して、前記ポリアセン化合物の結晶成長を制御することを特徴とする有機半導体薄膜の製造方法。

【請求項8】 請求項5もしくは請求項6に記載の有機半導体薄膜、又は、請求項7に記載の有機半導体薄膜の製造方法により製造された有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする有機半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロニクス、フォトニクス、バイオエレクトロニクス等において好適に用いられる有機半導体薄膜に関する。また、該有機半導体薄膜の原料となる有機半導体溶液に関する。さらに、該有機半導体薄膜を用いた有機半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機半導体を用いたデバイスは、従来の無機半導体デバイスに比べて成膜条件がマイルドであり、各種基板上に半導体薄膜を形成したり、常温で成膜したりすることが可能であるため、低コスト化や、ポリマーフィルム等に薄膜を形成することによるフレキシブル化が期待されている。

【0003】

有機半導体材料としては、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、オリゴチオフェンとともに、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等のポリアセン化合物が研究されている。特に、ポリアセン化合物は分子間凝集力が強いため高い結晶性を有していて、これによって高いキャリア移動度と、それによる優れた半導体デバイス特性とを発現することが報告されている。

【0004】

ポリアセン化合物のデバイスへの利用形態としては蒸着膜又は単結晶があげられ、トランジスタ、太陽電池、レーザー等への応用が検討されている（ショーンら、サイエンス、289巻、559頁（2000年）、サイエンス、287巻、1022頁（2000年）、ジミトラコポウラスら、ジャーナル・オブ・アブライド・フィジクス、80巻、2501頁（1996年）、ショーンら、ネイチャー、403巻、408頁（2000年）、クローカら、IEEE・トランザクション・オン・エレクトロン・デバイス、46巻、1258頁（1999年））

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような蒸着膜、単結晶は真空容器中で作製されるため、装置が高価、複雑であり、また、単結晶の場合は利用可能な素子サイズが限定される等の問題があった。

一方、ポリアセン化合物の一類であるペンタセンの薄膜を、ペンタセンの前駆体の溶液を基板に塗布し加熱処理して作製する方法が報告されている（ブラウンら、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、79巻、2136頁（1996年））。ポリアセン化合物は難溶性であるため、溶解性の高い前駆体の溶液から薄膜を形成し、熱により前駆体をポリアセン化合物に変換しているのである。

【0006】

しかしながら、このような前駆体を利用する方法は、前記前駆体をポリアセン化合物に変換するために150℃程度の高温処理が必要であることや、ポリアセン化合物への変換反応を完全に行なうことが難しいため未反応部分が欠陥として残ったり、高温により変性が生じて欠陥となったりすること、などの問題点を有していた。

【0007】

そこで、本発明は、上記のような従来技術が有する問題点を解決し、欠陥のない高結晶性の有機半導体薄膜を低コスト且つ容易に形成することが可能な有機半導体溶液を提供することを課題とする。また、欠陥のない有機半導体薄膜、及び電子特性の優れた有機半導体素子を提供することを課題とする

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明は次のような構成からなる。すなわち、本発明の有機半導体溶液は、ポリアセン化合物と、該ポリアセン化合物を溶解可能なポリアセン化合物可溶性溶媒で少なくとも一部が構成された溶媒と、を含有し、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒が、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ラクトン化合物、及びカーボネート化合物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする。

【0009】

このような有機半導体溶液は、基板等のベースに有機半導体溶液を塗布して前

記溶媒を気化する等の方法により有機半導体薄膜を製造することができるので、有機半導体薄膜を低コスト且つ容易に製造することができる。また、この有機半導体溶液はポリアセン化合物が溶解している溶液であるので、前駆体を利用する方法における前記問題点、すなわち、製造時に高温処理が必要であるという問題点や、未反応部分や変性部分に起因する欠陥が有機半導体薄膜に生じやすいという問題点がない。

【0010】

ポリアセン化合物としては、アントラセン、テトラセン（ナフタセン）、ペンタセン、ヘキサセン等があげられる。また、これらのポリアセン化合物の誘導体、すなわち、前記ポリアセン化合物にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ケトン基、エステル基、エーテル基、アミノ基、ヒドロキシ基、ベンジル基、ベンゾイル基、フェニル基、ナフチル基等の置換基を導入した誘導体や、前記ポリアセン化合物のキノン誘導体等でもよい。なお、これらのポリアセン化合物及びポリアセン化合物の誘導体は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0011】

有機半導体溶液全体におけるポリアセン化合物の含有量は、0.01～8質量%であることが好ましい。0.01質量%未満では、形成される有機半導体薄膜の厚さがきわめて薄くなったり、前記ベースに有機半導体薄膜が被覆されない領域が発生する等の不都合が生じるおそれがある。一方、8質量%を超えると、有機半導体溶液からポリアセン化合物が析出しやすくするなど有機半導体溶液が不安定となったり、形成された有機半導体薄膜の表面が粗くなる等の不都合が生じるおそれがある。

【0012】

上記のような不都合が生じにくくするためには、ポリアセン化合物の含有量は、0.02～5質量%がより好ましく、0.05～3質量%が最も好ましい。

また、本発明におけるポリアセン化合物可溶性溶媒としては、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ラクトン化合物、及びカーボネート化合物が好ましい。

【0013】

芳香族ハロゲン化炭化水素としては、例えば、クロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼン、o-ジヨードベンゼン、m-ジヨードベンゼン、クロロトルエン、プロモトルエン、ヨードトルエン、ジクロロトルエン、ジブロモトルエン、ジフルオロトルエン、クロロキシレン、プロモキシレン、ヨードキシレン、クロロエチルベンゼン、プロモエチルベンゼン、ヨードエチルベンゼン、ジクロロエチルベンゼン、ジブロモエチルベンゼン、クロロシクロベントジエン、クロロシクロペントジエン等があげられる。

【0014】

また、脂肪族ハロゲン化炭化水素としては、例えば、クロロホルム、プロモホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジフルオロエタン、フルオロクロロエタン、クロロプロパン、ジクロロプロパン、クロロベンタン、クロロヘキサン等があげられる。

さらに、芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、メチルナフタレンな等があげられる。

【0015】

さらにまた、ラクトン化合物としては、例えば、 γ -アブチロラクトン、プロピオラクトン等があげられる。

さらに、カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等があげられる。

【0016】

上記のポリアセン化合物可溶性溶媒の中では、芳香族ハロゲン化炭化水素と脂肪族ハロゲン化炭化水素とが、ポリアセン化合物の溶解性が高いため好ましい。特に、芳香族ハロゲン化炭化水素のうちジハロゲン化芳香族炭化水素は、ペンタセンやヘキサセン等の縮合環数の大きいポリアセン化合物にも高い溶解性を示すため特に好ましい。

【0017】

これらのポリアセン化合物可溶性溶媒は、単独又は2種以上を混合して、有機半導体溶液の溶媒として用いることができる。このとき、有機半導体溶液全体におけるポリアセン化合物可溶性溶媒の含有量は、99.99質量%以下であることが好ましい。99.99質量%を超えると、ポリアセン化合物の含有量が少なくなりすぎるので、前述したように、形成される有機半導体薄膜の厚さがきわめて薄くなったり、前記ベースに有機半導体薄膜が被覆されない領域が発生する等の不都合が生じるおそれがある。

【0018】

また、有機半導体薄膜の製造時の溶媒の気化速度の調整や、有機半導体溶液が塗布されるベースへの影響（溶解、膨潤等）を考慮して、ポリアセン化合物可溶性溶媒以外の溶媒を混合して有機半導体溶液の溶媒とすることができる。その際には、有機半導体溶液全体におけるポリアセン化合物可溶性溶媒の含有量は、10質量%以上であることが好ましい。10質量%未満では、ポリアセン化合物の溶解性が低くなってしまって、十分な量のポリアセン化合物が溶解された有機半導体溶液を得ることが困難となる。

【0019】

このような有機半導体溶液には、ポリアセン化合物と電荷移動錯体を形成可能な電子供与性分子（ドナー分子）又は電子受容性分子（アクセプター分子）を含有させてもよい。そうすれば、ポリアセン化合物の溶解性が向上して、高濃度溶液を調整することができる。

ドナー分子としては、テトラチアフルバレン、テトラメチルテトラチアフルバレン、テトラセレナチアフルバレン等のTTF化合物、テトラフェニルジアミノジフェニル、テトラフェニレンジアミン、ジフェニルフェニレンジアミン等のフェニレンジアミン系化合物やポリビニルカルバゾール等の芳香族アミン化合物、フラーレン（C₆₀に代表される炭素クラスター）、アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体などがあげられる。

【0020】

また、アクセプター分子としては、ヨウ素、臭素、塩素、塩化ヨウ素、臭化ヨウ素等のハロゲン、無水硫酸、二酸化硫黄、硫酸、硫酸塩等の酸化硫黄化合物、

硝酸、硝酸塩、二酸化窒素等の酸化窒素化合物、過塩素酸、次亜塩素酸等のハロゲン化化合物、テトラフルオロホウ酸、テトラフルオロホウ酸塩、りん酸、りん酸塩等の酸及び塩、テトラシアノキノジメタン、テトラクロロテトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテラキノジメタン、テトラシアノエチレン、ジクロロジシアノキノン、テトラクロロキノン等の有機化合物、炭酸ガス、酸素などがあげられる。

【0021】

これらのドナー分子及びアクセプター分子は、それぞれ単独又は2種以上を混合して用いることができる。ただし、ドナー分子とアクセプター分子とを混合して用いると、ドナー分子とアクセプター分子とが錯体を形成して、ポリアセン化合物の溶解性が損なわれるおそれがあるので好ましくない。

有機半導体溶液全体におけるドナー分子及びアクセプター分子（これらをドーパントと総称する）の含有量は、10質量%以下であることが好ましい。10質量%を超えると、有機半導体薄膜へのドーパントの残存量が大きすぎて、ドーパントによるキャリアの欠陥となりやすい。

【0022】

ポリアセン化合物は大気中未ドープ状態ではp型半導体であり、ホールがキャリアとなっている。ところが、このキャリアが少ないため未ドープ状態の薄膜を用いた素子は高抵抗となりやすく、動作条件や素子構造が限定されてしまう。

そこで、ドーパントを導入しキャリア種やキャリア密度を調整することは、素子の性能や構造において好ましい。アクセプター分子を含有するポリアセン化合物薄膜（有機半導体薄膜）中では、アクセプター分子によってさらにホールキャリアが増加するため、低抵抗、高ゲイン、高電流である素子を作製できるため好ましい。

【0023】

一方、ドナー分子を含有するポリアセン化合物薄膜では、ドナー分子の含有量の増加に伴ってホールキャリアが減少し、電子キャリアが増加する。この工程においてドナー分子の含有量を調整することによって、半導体をp型、i型、n型と変化させることができるために、i型半導体、n型半導体として利用したり、p

- i - n 構造, p - n 構造, n - p - n 構造, p - n - p 構造等の種々の半導体素子構造が作製できるため好ましい。

【0024】

次に、本発明の有機半導体薄膜について説明する。

本発明の有機半導体薄膜は、前述の有機半導体溶液を基板等のベース上に被覆した上、加熱等の方法により前記溶媒を気化させることにより得ることができる。有機半導体溶液をベース上に被覆する方法としては、塗布、噴霧の他、ベースを有機半導体溶液に接触させる方法等があげられる。具体的には、スピンドルコート、ディップコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ブレード塗布等の公知の方法があげられる。

【0025】

このような操作は、通常の大気下又は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことができる。ただし、一部のポリアセン化合物溶液は酸化されやすい場合もあるため、溶液の作製、保存及び有機半導体薄膜の作製は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

また、溶媒を気化させる際には、ベース付近の温度や雰囲気の溶媒蒸気圧により気液界面の溶媒気化速度を調節することによって、結晶成長を制御することができる。さらに、有機半導体溶液にベースを接触させて、過飽和状態でベースの表面に有機半導体薄膜を形成させることも可能である。さらに、所望により、有機半導体溶液とベースとの界面に、温度勾配、電場、磁場の少なくとも1つを印加して、結晶成長を制御することができる。これらの方法により高結晶性の有機半導体薄膜を製造することが可能で、得られた有機半導体薄膜は高結晶性であることから半導体特性が優れている。

【0026】

さらに、有機半導体薄膜の安定性、半導体特性の点から、有機半導体薄膜中に残存する溶媒の量は低いことが好ましい。よって、通常は、有機半導体薄膜を形成した後に再度加熱処理を施して、有機半導体薄膜中に残存する溶媒をほぼ完全に除去することが好ましい。

さらに、本発明の有機半導体薄膜においては、ポリアセン化合物分子の長軸が

ベース面に対して垂直な方向に配向した結晶を形成しやすい。このことは、ポリアセン化合物分子の分子凝集力が強く、分子面同士でスタッツした分子カラムを形成しやすいためと考えられる。したがって、有機半導体薄膜のX線回折パターンは、結晶の(00n)面強度が強く現れやすい。このような有機半導体薄膜で構成された有機半導体素子は、前記分子カラムに沿ってキャリアが流れやすい性質を持つものと思われる。

【0027】

さらに、通常の無機半導体薄膜は、その結晶性がベースの材料の結晶性、面方位の影響を受けるが、本発明の有機半導体薄膜は、ベースの材料の結晶性、面方位に関係なく高結晶性の薄膜となる。よって、ベースの材料には、結晶性、非晶性に関係なく種々の材料を用いることが可能である。

例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、サファイア、チッ化珪素、炭化珪素等のセラミック、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガリウム磷、ガリウム窒素等の半導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン等の樹脂、紙、不織布などがあげられる。

【0028】

また、ベースの形状は特に限定されるものではないが、通常は板状のベース（基板）が用いられる。

さらに、ドーパントを含有する有機半導体溶液から形成された有機半導体薄膜においては、有機半導体薄膜の形成時又は形成後にドーパントの一部又は全部を除去して、有機半導体薄膜を製造してもよい。

【0029】

例えば、アクセプター分子であるヨウ素を含有させた有機半導体溶液から有機半導体薄膜を形成した後に、不活性ガス気流下、150°C程度の温度で保持することによってヨウ素分子を有機半導体薄膜から除去することができる。

このように有機半導体薄膜中のドーパントの含有量を調整することによりキャリア濃度を調整して、有機半導体薄膜の電子特性を調整することができる。また

、必要であれば、有機半導体薄膜に後からドーパントを導入（ドーピング）してもよい。

【0030】

このような有機半導体薄膜を用いることにより、エレクトロニクス、フォトニクス、バイオエレクトロニクス等において有益な半導体素子を製造することができる。

このような半導体素子の例としては、ダイオード、トランジスタ、薄膜トランジスタ、メモリ、フォトダイオード、発光ダイオード、発光トランジスタ、ガスセンサー、バイオセンサー、血液センサー、免疫センサー、人工網膜、味覚センサー等があげられる。

【0031】

上記のような半導体素子の製造方法としては、例えば、予めパターン形成された電極、半導体、絶縁体層の所定領域に、前記有機半導体溶液をパターンで塗布して有機半導体薄膜を形成する方法、及び、有機半導体薄膜を形成した後に、該薄膜のバーニング、電極形成、絶縁体層の形成を行う方法のいずれも適用可能である。

【0032】

このときの薄膜のバーニング方法としては、レジストパターンやマスク層を形成した後にポリアセン化合物可溶性溶媒やプラズマ等でエッティングする方法が利用できる。また、半導体素子を積層して形成することや、半導体素子形成後に保護層や遮光層を設けることも可能である。

なお、このような半導体素子の形成において、各種電極、絶縁体層、保護層等の形成のために溶液を用いる場合には、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒が直接有機半導体薄膜に接触しないようにすることが好ましく、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒を用いる場合には、該溶媒から有機半導体薄膜を保護するバリア層を設けることが好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】

本発明に係る有機半導体溶液、有機半導体薄膜、及び有機半導体素子の実施の

形態を、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

【実施例1】

ナフタセンをo-ジクロロベンゼンに溶解して、ナフタセン濃度が5質量%の溶液を調整した。該溶液をガラス基板上にキャストし乾燥して、膜厚350nmの薄膜を作製した。該薄膜のX線回折パターン(CuK α 線)を測定した結果、c軸格子定数1.3nmの00n面(n=1, 2, 3)のピークが出現し(図1を参照)、結晶性の薄膜であることが分かった。

【0034】

【実施例2】

ペンタセンをo-ジクロロベンゼンに溶解して、ペンタセン濃度が0.05質量%の溶液を調整した。該溶液をガラス基板上に数回塗布し乾燥して、膜厚90nmの薄膜を作製した。実施例1と同様に該ペンタセン薄膜のX線回折パターンを測定した結果、c軸格子定数1.5nmの00n面(n=1, 2, 3, 4, 5)のピークが出現し(図2を参照)、結晶性の薄膜であることが分かった。

【0035】

【実施例3】

ヘキサセンについては、文献(南方ら、ポリマー・アドバンスト・テクノロジー、5巻、602頁(1995年))の方法を採用した。すなわち、ナフタレンジアルデヒドとアントラセンジヒドロキノンとをアルカリ存在下のエタノール中で反応させて、ジヒドロキシヘキサセンキノンを合成した。このジヒドロキシヘキサセンキノンをリチウムアルミニウムハイドライドで還元してジヒドロヘキサセンを合成し、さらにパラジウム触媒存在下の酸化第一銅で脱水素してヘキサセンを得た。そして、昇華精製によりヘキサセンの結晶粉末を得た。

【0036】

このようにして合成したヘキサセンをo-ジクロロベンゼンに溶解して、ヘキサセン濃度が0.05質量%の溶液を調整した。不活性ガス雰囲気中で該溶液をガラス基板上に数回塗布し乾燥して、薄膜を作製した。実施例1と同様に該ヘキサセン薄膜のX線回折パターンを測定した結果、格子定数1.8nmの00n面

($n = 2, 3$) のピークが出現し、結晶性の薄膜が形成されていることが分かった。

【0037】

〔実施例4～9及び比較例1～4〕

実施例1と同様にして、各種溶媒にポリアセン化合物を溶解させて溶液を調整し、該溶液から薄膜を作製した。そして、該薄膜のX線回折パターンを測定した。ポリアセン化合物及び溶媒の種類、溶液の濃度、薄膜の厚さ、薄膜の結晶性を表1にまとめて示す。

【0038】

表1から分かるように、実施例4～9は、実施例1～3と同様に、c軸配向の結晶性を有する薄膜が得られた。それに対して、比較例1～4は、ポリアセン化合物の溶解性が極めて低い溶媒を用いたので、ポリアセン化合物をほとんど溶解することができず、薄膜は得られなかった。なお、表1中の「<0.01」は、ポリアセン化合物の濃度が0.01質量%未満であることを示している。

【0039】

〔実施例5〕

ヨウ素を3質量%溶解させたo-ジクロロベンゼンに、ペンタセンを溶解して溶液を調整した（ペンタセン0.08質量%、ヨウ素3質量%、o-ジクロロベンゼン96.92質量%）。該溶液を実施例2と同様にガラス基板上に塗布し乾燥して、膜厚150nmの薄膜を作製した。上記と同様に該ペンタセン薄膜のX線回折パターンを測定した結果、c軸格子定数1.9nmの00n面（ $n=1 \sim 8$ ）のピークが出現し、結晶性の薄膜が形成していることが分かった。

【0040】

この薄膜はやや赤色味を帶びており、ヨウ素がドーパントとして含有されていることが、可視吸収スペクトル測定における320nm及び500nm付近の吸収により確認できた。

このようなペンタセン薄膜を、金電極を蒸着形成したガラス基板に上記と同様にして形成した。電極間抵抗よりペンタセン薄膜の電気伝導度を測定した結果、 $0.1\text{S}/\text{cm}$ ($1/\text{o h m} \cdot \text{cm}$) であった。

【0041】

【実施例6】

実施例5で作製したヨウ素を含有するペンタセン薄膜を、不活性ガス気流中ににおいて150℃で10分間加熱した。加熱後のペンタセン薄膜のX線回折パターンを測定した結果、c軸格子定数1.5nmの00n面($n=2 \sim 6$)のピークが確認され、実施例2で作製したペンタセン薄膜と同様の結晶が形成していることが分かった。なお、加熱処理後のペンタセン薄膜は青色を呈していて、可視吸収スペクトル測定において前述のヨウ素由来の吸収が消失していることにより、ヨウ素が薄膜から脱離したことが分かった。

【0042】

実施例5で作製した、金電極を蒸着形成したガラス基板に形成したペンタセン薄膜に、上記と同様の加熱処理を施してヨウ素を薄膜から脱離させた後、電気伝導度を測定した結果、 $10^{-4} S/cm$ であった。

【実施例7】

ブチルリチウムのTHF-トルエン溶液(ブチルリチウム3質量%、THF/トルエン=10/90)中に、不活性ガス雰囲気中で金属リチウムを分散し、次いでペンタセン粉末を加え溶解させ溶液を調整した。得られた溶液を濾過して、溶け残ったペンタセン粉末及び金属リチウムを濾取した。この濾取物をメタノールで洗浄することにより金属リチウムのみを溶解させ、残ったペンタセン粉末を乾燥して定量した。その結果、調整した溶液のペンタセン濃度は0.06質量%であることが分かった。

【0043】

上記ペンタセン溶液を不活性ガス気流中でガラス基板上に塗布し乾燥して、膜厚20.6nmの薄膜を作製した。この薄膜の電気伝導度を実施例5で用いた方法で測定した結果、 $0.002 S/cm$ であった。この結果から、金属リチウム又はブチルリチウムがドーパントとして作用していて、抵抗値が低下したことが分かる。

【0044】

【実施例8】

本発明の有機半導体素子の一実施形態である電界効果トランジスタを、図3を参照しながら説明する。

電子線蒸着金薄膜をバーニングして得たゲート電極2と、スパッタリングによる SiO_2 をリアクティブイオンエッチング(RIE)して得た絶縁体層3と、電子線蒸着金薄膜をバーニングして得たソース・ドレイン電極4, 4と、をガラス基板5上に順次積層した。そして、その上に実施例2のペンタセン溶液を塗布し乾燥して有機半導体薄膜1を形成し、トランジスタを作製した。

【0045】

このトランジスタについて、ゲート電圧を10V及び-30Vとしたときのソース・ドレイン間電圧及びソース・ドレイン間電流を測定した結果(図4の電流電圧曲線を参照)、on/off電流比が 10^5 で、移動度が $0.2\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、電界効果トランジスタとして作動していることが分かった。

【実施例9】

基板としてポリエチレンテレフタレートフィルムを用いたことと、有機半導体溶液として実施例5の溶液を用いたことを除いては、実施例8と同様にしてトランジスタを作製した。そして、該トランジスタを120°Cの温度で10分間加熱処理した。

【0046】

こうして得られたトランジスタについて、実施例8と同様にしてソース・ドレイン間電圧及びソース・ドレイン間電流を測定した結果、on/off電流比が 10^5 で、移動度が $0.2\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。

【0047】

【発明の効果】

以上のように、本発明の有機半導体溶液によれば、欠陥のないポリアセン化合物薄膜を低コスト且つ容易に形成することが可能である。

また、本発明の有機半導体薄膜は欠陥がほとんどなく、さらに高結晶性であるので、半導体特性が大変優れている。

【0048】

さらに、本発明の有機半導体素子は、優れた電子特性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ナフタセン薄膜のX線回折パターンである。

【図2】

ペンタセン薄膜のX線回折パターンである。

【図3】

本発明の有機半導体素子の一実施形態である電界効果トランジスタの構成を示す断面図である。

【図4】

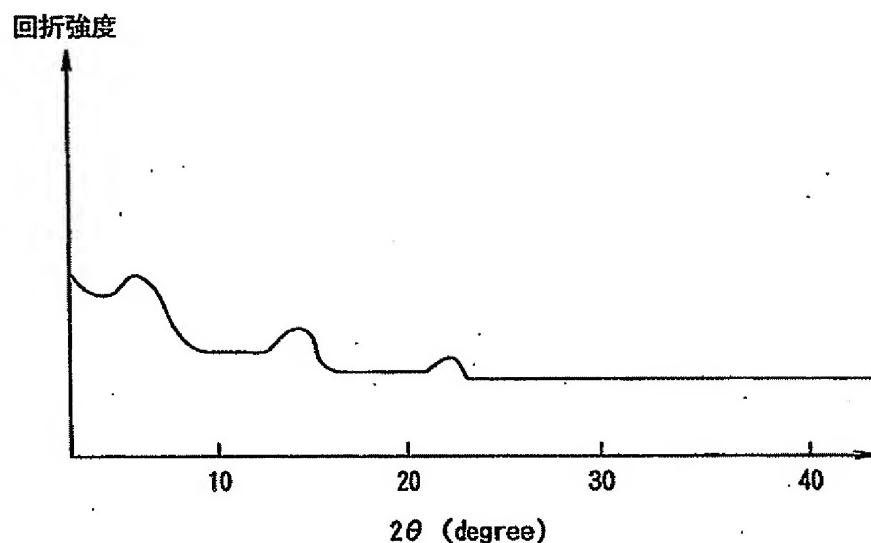
電界効果トランジスタの電流電圧曲線である。

【符号の説明】

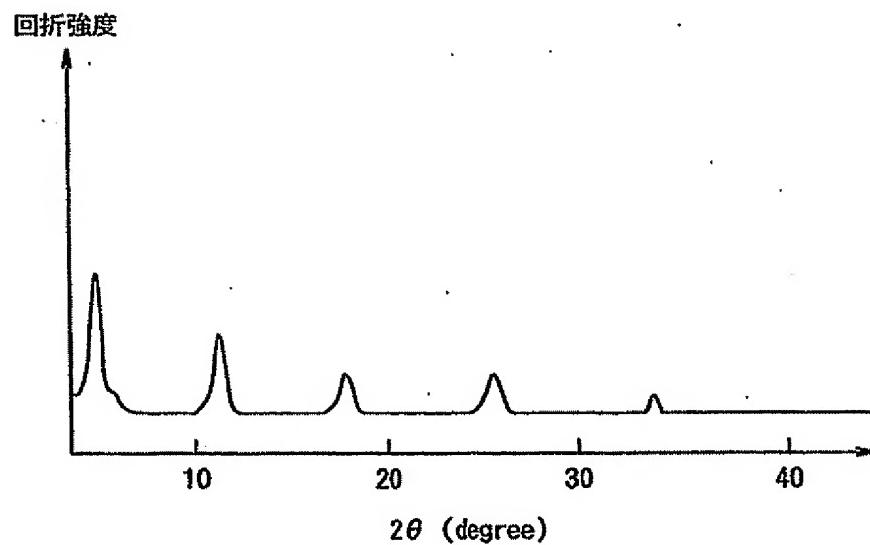
- 1 有機半導体薄膜
- 5 ガラス基板

特2001-242808

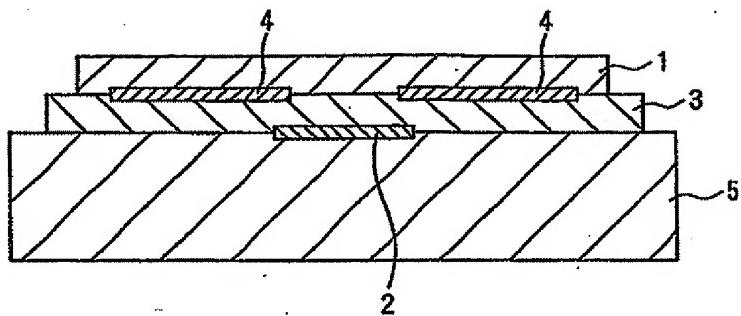
【書類名】 図面
【図1】



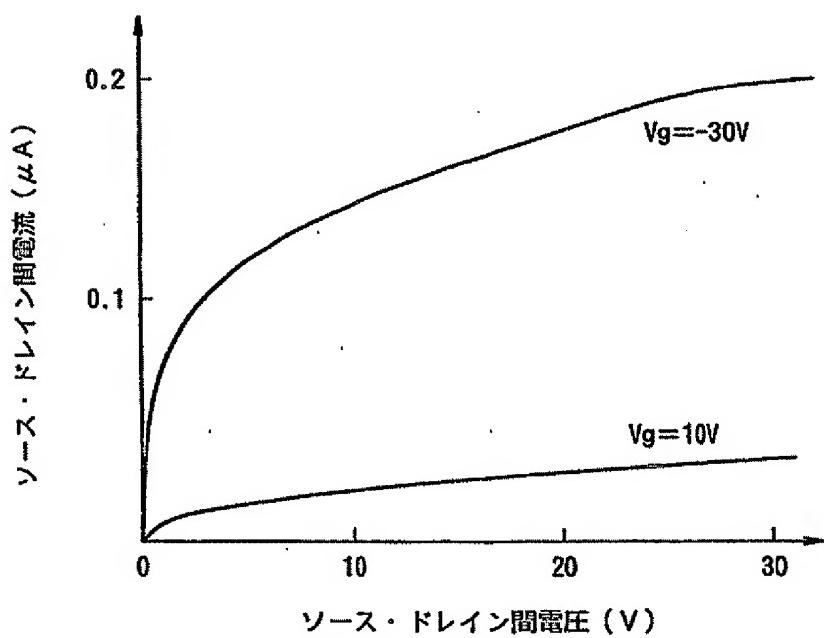
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 欠陥のない有機半導体薄膜を低成本且つ容易に形成することが可能な有機半導体溶液を提供する。また、欠陥のない有機半導体薄膜、及び電子特性の優れた有機半導体素子を提供する。

【解決手段】

ゲート電極2と、絶縁体層3と、ソース・ドレイン電極4と、をガラス基板5上に順次積層し、さらにその上に、ペンタセンのo-ジクロロベンゼン溶液(0.05質量%)を塗布し乾燥して有機半導体薄膜1を形成して、トランジスタを作製した。

【選択図】 図3

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社

PATENT APPLICATION SERIAL NO. 10/486276

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

02/13/2004 SNAJARRO 00000042 10486276

01 FC:1613	920.00 OP
02 FC:1615	108.00 OP
03 FC:1616	290.00 OP

PTO-1556
(5/87)